

⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-284137

⑯ Int.Cl.⁴C 07 C 11/08
B 01 J 23/44
23/52

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)11月21日

6692-4H
Z-7918-4G
Z-7918-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全7頁)

⑯ 発明の名称 ブタジエンおよび硫黄化合物を含むC₄炭化水素留分における1-ブテンの2-ブテンへの異性化方法

⑯ 特願 昭63-101197

⑯ 出願 昭63(1988)4月22日

優先権主張 ⑯ 1987年4月22日 ⑯ フランス(FR)⑯ 8705735

⑯ 発明者 ジヤン・ポール・ボワ フランス国ボワシー(78300)・アブニュー・デ・ユルシ
チオー ユリンヌ 4番地⑯ 出願人 アンステイテュ・フランセ・セ・デュ・ペトロー フランス国リュエイユ・マルメゾン(92502)・アブニユ
ル 4番地⑯ 代理人 弁理士 岸本 瑛之助 外4名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

ブタジエンおよび硫黄化合物を含むC₄炭化水素留分における1-ブテンの2-ブテンへの異性化方法

2. 特許請求の範囲

(1) ブタジエンおよび硫黄化合物を含むC₄炭化水素留分における、ブタジエンの水素化を伴なう、1-ブテンの2-ブテンへの異性化方法において、

(a) 前記留分を、パラジウムと、金および/または白金である少なくとも1つの第二金属(これらの金属は担体に担持されたものである)とを含む触媒の第一床を通して、水素の存在下、温度20~150℃、圧力1~50気圧下に送ること、

(b) 第一触媒床の流出物の少なくとも大部分を、アルミナまたはシリカに担持されたパラジウムを含む第二触媒床を通して、水素の存在下、温度20~150℃、圧力1~50気圧下

に送ること、

を特徴とする方法。

(2) 2つの触媒床が同じ反応帯域に配置され、反応帯域の温度が60~100℃であり、圧力が5~30気圧である、請求項1による方法。

(3) 第二触媒床のパラジウムが硝酸塩の形態で担体に導入されたものである、請求項2による方法。

(4) 第二触媒床のパラジウムが塩化物の形態で担体に導入されたものである、請求項2による方法。

(5) 2つの床の触媒担体が、比表面積100m²/g以下のアルミナである、請求項1~4のうちの1つによる方法。

(6) 第一床の触媒の量が、2つの触媒床の容積全体の10~70容積%である、請求項2による方法。(7) 第一床の金属が、パラジウムまたは金である、請求項4による方法。

(8) 第一床の金属が、パラジウムまたは白金である、請求項4による方法。

(9) 2つの触媒床の各々において用いられる水素が、100～10000 ppm の硫化水素を含む、請求項1～8のうちの1つによる方法。

(10) 硫化水素留分が、5～50 ppm の硫黄を含む、請求項1～9のうちの1つによる方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ブタジエンおよび硫化化合物を含む C₄ 炭化水素留分における 1-ブテンの 2-ブテンへの異性化方法に関する。

発明の背景

高温における炭化水素の転換方法例えば水蒸気クラッキング、ビスブレーキング、コードクス化および接触クラッキングは、オレフィン的性質の飽和炭化水素および特にオレフィン類例えば 1-ブテン、2-ブテン、イソブテンならびにブタジエンを含む C₄ 炭化水素留分を多量に生成する。

このような留分は、石油化学用中間体の製造あるいは燃料の製造に使用されうる。

沸化水素酸の存在下に、オレフィン類例えばブテンおよびイソブテンをイソブタンでアルキル化することから成る。このようにして、特に自動車用燃料のベースとして高付加価値化しうる高オクタン価（「リサーチ法」および「モーターフラッシュ法」オクタン価）の留分が得られる。

しかしながら、FCC からの C₄ 留分は、ブタジエンを含むので、そのままでは使用できない。実際ブタジエンは、除去の必要がある酸性スラリの形成によって、特に硫酸アルキル化において酸の過剰消費を伴なう。従ってこのために、ブタジエンを水素化して、一般に 100 ppm 以下の残留含量を得るようにすることが求められる。さらに多くの場合、1-ブテンをシスおよびトランス 2-ブテンに転換することが求められている。事実これら後者のオレフィンに由来するアルキレートは、明らかにより高いオクタン価を有する。これは、沸化水素酸の存在下に実施されるアルキル化の場合に特に見られる。

例えば接触クラッキングの場合、生成された C₄ 炭化水素留分は、アルキル化方法の仕込原料として使用される。この方法によって、この留分は高オクタン価のガソリンに転換される。流动床接触クラッキング（FCC：流动接触クラッキング）の C₄ 留分の組成の例を次に示す。

炭化水素	重量%
イソブタン	34.5
イソブテン	15
1-ブテン	13
ブタジエン	0.5
シス 2-ブテン	10
N-ブタン	11
2-ブテン	16
合計	100

その他にこのような留分は、一般に硫黄で計算して 5～50 ppm の濃度を有する硫黄化合物の痕跡を含む。

アルキル化方法は、触媒としての硫酸または

従来技術およびその問題点

かなり以前から、一方でブタジエンの水素化方法および他方で 1-ブテンの 2-ブテンへの異性化方法が提案されている。ブタジエンの水素化はいまや最も多くの場合、低温かつ液相でパラジウムベースの触媒を用いて実施される。この型の方法においては、硫黄化合物の不存在下に操作を行なうことが勧められている。事実、これらがたとえ低い濃度、一般に約 10 ppm 程度でも存在すると、水素化反応を完全に阻害することもある。1-ブテンの 2-ブテンへの異性化もまた、パラジウムベースの触媒を用いて、水素の存在下に実施される。しかしながらこれらを選択的にするためには、すなわちブタンの形成を避けるためには、種々の方法で触媒を予備硫化することが推奨されている（米国特許第 4,132,745 号）。

硫黄化合物およびブタジエンを含む C₄ オレフィン留分を処理して、ブタジエンを水素化するのみならず、1-ブテンを 2-ブテンへ異性

化するようにならぬ場合、上記方法は無効であることがすこにわかる。従って例えば、硫黄含量が10ppm以上である時、ブタジエンの転換率は低くなりすぎ、一方1-ブテンの2-ブテンへの異性化が小さいことがわかる。場合によっては、これら2つの反応を実施することができるようになるかもしれないが、これはすぐに不経済なものになる温度および圧力条件においてである。

問題点の解決手段

本発明の方法によりこれらの不都合を解消することができる。この方法は、異なる2つの触媒床を用いて操作を行なうことから成る。仕込原料の通過する第一床は、パラジウムと、金および／または白金である第二金属とを含む水素化触媒である。これらの金属は、好ましくは（不活性または不活性でない）アルミナ（「不活性」とは、比表面積が小さいアルミナを指す）またはシリカ担体であってもよい担体に担持されている。第二床は、同じ型の（アルミナまた

はシリカ）担体に担持されているパラジウムのみをベースとした触媒である。従って処理される仕込原料はまず、第一触媒を通過しなければならない。反応器内の平均温度は、20～150℃でなければならない。2つの床の各々において、異なる温度および圧力で操作を行なうようにしてもよい。しかしながら特に2つの床が同じ反応領域にある時、2つの床において同じ操作条件下に操作を行なうのが多くの場合好ましい。その際高すぎない温度（例えば100℃以下）で操作を行なうのが好ましい。これは1-ブテンの2-ブテンへの異性化の熱力学平衡が、低温において、より有利であるからである。しかしながら、仕込原料中の硫黄化合物の存在は、1-3-ブタジエンの十分な転換率を得るために、比較的高い（一般に80℃以上）の温度が必要である。ところで本発明の2つの異なる触媒床により、経済的に許容できるすなわち好ましくは80～100℃の温度範囲で操作を行なうことができる。圧力は、大きな範囲例えば1～50気圧、

好ましくは5～30気圧において選ばれてもよい。一般にC₄留分は、大部分液相に維持されるのが好ましい。処理される仕込原料の流量は、触媒1lあたり毎時、通常1l～50l、好ましくは2l～30l（液体状態で）である。導入される水素流量は、本質的にC₄留分のブタジエン含量による。

本発明による方法の第二の利点は、ブタジエンを水素化しつつ硫化水素の存在下に1-ブテンを異性化するその能力である。事実、従来の触媒は、十分に高い温度においてしか硫化化合物の存在下に作動できないので、留分を液相に維持するために、処理圧力を上げることが必要である。ところで石油精製業において使用しうる純粹水素は一般に低圧すぎるので、この水素を圧縮する必要がある。これは、水素のコストを非常に高いものにする。それに反して、提案された触媒系の硫化水素への抵抗力は、一般に硫化水素を100～10000ppm含む水素化ガスとしての水素化処理バージ水素の使用を可能

にするという大きな利点を有する。

パラジウムおよび金、あるいはパラジウムおよび白金を含む第一触媒床は、あらゆる適当な方法で、例えば担持させたい金属化合物の水性または有機溶液で、適当な無機担体を含浸させて調製されうる。これらの化合物は、無機塩または有機錯体例えば無機物としては、塩化物または硝酸塩、および有機錯体としては例えばアセチルアセトネットであってもよい。2つの金属の含浸は、1つまたは2つの工程で、場合によっては2つの工程の間に中間の焼成および／または還元処理を行なって、実施されてもよい。例えば米国特許第4,490,481号に記載された技術を用いてもよい。

1つまたは複数の含浸工程後、触媒を空気焼成し、ついであらゆる適切な方法で還元してその活性形態にするようにしてよい。無機担体は、ブタジエンまたはブテンのポリマー化反応を避けるために不活性でなくてはならない。これは例えば上記のように好ましくは100m²/g

以下の比表面積のアルミニウムまたはシリカであってもよいであろう。

第二床の触媒は、あらゆる適当な方法でアルミニウムまたはシリカ担体に担持されたパラジウムを含む。限定的なものではないが、担体を塩化パラジウムの水溶液で含浸するのが好ましい。ついで一般に触媒を空気焼成し、ついであらゆる適切な方法で還元してその活性形態にするようにしてよい。

一般に2つの触媒ロットの容積の合計に対する第一触媒の容積の割合は、10~70%、好ましくは20~50%である。

触媒全部に対するパラジウム重量割合は、0.05~1%、好ましくは0.1~0.5%、より詳しくは0.15~0.35%である。金または白金の重量濃度は、0.01~0.2%、好ましくは0.03~0.15%、より詳しくは0.04~0.12%である。

実施例

非限定的な例として挙げられる下記の実施例は、本発明を例証する。

法で調製するが、塩化パラジウムを用いる。

これら2つの触媒の金属パラジウム含量は、0.3重量%である。

下記の重量組成を有する、流動床の接触クラッキングからのC₄留分を処理する：

	重量%
総C ₃ 炭化水素	0.15
イソブタン	25.13
N-ブタン	9.67
1-ブテン	14.80
イソブテン	17.92
トランス2-ブテン	17.81
シス2-ブテン	12.53
1,3-ブタジエン	0.52
総C ₅ 炭化水素	1.97
硫黄(ppm)	20

上で調製された触媒を、管状反応器を含む水素化装置で連続的に試験する。この反応器に触媒を配置する。従ってこれらの試験は、本発明に合致しない。

ここで使用される金属のパラジウム、金または白金は、金属形態または金属化合物の形態で担体上に存在する。

実施例1(比較例)

この実施例においては、直径2~4mm、比表面積70m²/g、総細孔容積0.6cm³/g、細孔の平均直径200オングストローム(200×10⁻¹⁰m)の球形である。この担体を使用して、米国特許第4,490,481号の方法を用いて、下記の金属含量を有する2つの二金属系の触媒を調製する：

*触媒1	Pd	0.2重量%
	Au	0.08重量%
*触媒2	Pd	0.2重量%
	Pt	0.08重量%

同様に同じ担体で、パラジウムしか含まない2つの触媒を調製する。

触媒3を、硝酸パラジウムの水溶液を用いて、乾式含浸により調製する。ついでこれを乾燥し、450℃で2時間空気焼成する。触媒4を同じ方

各水素化試験の前に、各触媒を水素流下、150℃で2時間還元する。

水素化試験の操作条件は、下記のとおりである：

*圧力：25パール

*温度：80℃

*VVH：触媒1ℓあたり毎時15ℓ

*H₂/ブタジエン：2.2モル/モル

4つの触媒について、導入された仕込原料に対する生成物の重量収率は、ほぼ100%である。4つの触媒について、多少なりとも強度のブタジエンの水素化および1-ブテンの2-ブテンへのなんらかの異性化が認められる。いずれにせよ、水素化オレフィンのパラフィン割合は極くわずかである。比較結果を表1に要約する。

(以下余白)

表1

1-ブテン転換率%	41	59	45	52
残留1-ブテン%	8.73	9.03	8.14	7.10
ブタジエン転換率%	99.8	99.6	95	94.8
残留ブタジエン ppm	10	20	260	260
触媒	1 (Pd-Au)	2 (Pd-Pt)	3 (硝酸塩からのPd)	4 (硝化物からのPd)

表2

残留ブタジエン (ppm)	60
ブタジエン転換率 %	98.8
残留1-ブテン %	5.2
1-ブテン転換率 %	64.9

実施例1の結果に対して、一方で100ppm以下
のブタジエン残留含量を容易に得ることができ、
他方で1-ブテンがはるかに強度の転換を受け、
ブタジエンの非常に適切な転換率を得ることができ
ることがわかる。

実施例3(本発明による)

処理された仕込原料および操作条件は、実施
例1と同じである。

反応器を、実施例2と同様に、すなわち使用
される触媒総容積の30%の第一床および補足分

いくつかの触媒、ブタジエンを多量に転換
することが認められるが、どれも実質的に1-
ブテンを転換することはできない。事実、もし
触媒がこの異性化に対して十分に活性であるな
らば、選ばれた温度に対する熱力学平衡における
濃度、すなわち2.23%に明らかに最も近い1-
ブテン残留濃度を見出さなければならないだ
ろう。従って該仕込原料の1-ブテン含量14.8
0%をもって得られた理論的転換率は、(14.8
0 - 2.23) / 14.80 × 100 = 84.9%である。

実施例2(本発明による)

この実施例においては、同じ条件下において
実施例1と同じ仕込原料を処理する。

それに反して、反応器を下記の2つの触媒床
で満たす。第一触媒床は、触媒1(パラジウム
・金)であり、使用される触媒総容積の30%で
ある。第二床は、触媒3(硝酸塩からのパラジ
ウム)であり、これは補足分すなわち70容量%
である。結果を表2に要約する。

すなわち70容量%の第二床で満たす。各々一方
で触媒1(Pd-Au)および触媒4(塩化物
からのPd)、他方で触媒2(Pd-Pt)お
よび触媒3(硝酸塩からのPd)を用いて、2
つの試験を実施した。得られた結果を表3に要
約する。

表3

触媒	(1) + (4)	(2) + (3)
残留ブタジエン(ppm)	55	80
ブタジエン転換率%	98.9	98.4
残留1-ブテン%	4.2	5.3
1-ブテン転換率%	71.6	64

実施例4(本発明による)

処理された仕込原料および操作条件は、実施

例1と同じである。反応器を実施例3と同様に満たす。頂部触媒は、ここでは触媒2 (Pd - Pt) であり、後部触媒は塩化物形態の含浸パラジウム触媒である (触媒4)。

得られた結果を表4に要約する。

表4

残留ブタジエン (ppm)	70
ブタジエン転換率 %	98.7
残留1-ブテン %	4.5
1-ブテン転換率 %	89.8

実施例5 (本発明による)

処理された仕込原料は、実施例1と同じである。反応器を下記2つの触媒床で満たす。第一床は触媒1 (Pd - Au) であり、使用される

触媒総容積の30%ある。第二床は触媒4 (塩化物からのPd) であり、補足分すなわち70容積%である。先行実施例と異なる操作条件は、下記のとおりである：

*圧力：25バール

*温度：90°C

*VVH：触媒1 ℥あたり毎時10ℓ

*H₂ /ブタジエン：2.2モル/モル

得られた結果を表5に示す。

表5

残留ブタジエン	検出できない
ブタジエン転換率 %	100
残留1-ブテン %	2.7
1-ブテン転換率	81.7 %

実施例6 (比較例)

この実施例において、やはり実施例1と同じ条件下に同じ仕込原料を処理する。それに反して、2つの触媒の配置を変更する。第一床として配置された触媒は、触媒4 (塩化物からのPd) であり、総容積の30%である。第二のものは、触媒1 (Pd - Au) である。得られた結果を表6に要約する。

表6

残留ブタジエン (ppm)	40
ブタジエン転換率 %	99.2
残留1-ブテン %	8.3
1-ブテン転換率 %	43.9

ここでは、2つの触媒上の仕込原料の通過順序が大事であることがわかる。このように1-

ブテンの転換率は、本発明により実施された実施例において得られたものよりも、明らかに非常に劣る。

実施例7 (比較例および本発明による)

ここでは、実施例1と同じ仕込原料を処理する。しかしながら、使用される水素は純粋ではなく、硫化水素を1000モルppm含む。

選ばれる操作条件は、実施例5と同じである。すなわち、

*圧力：25バール

*温度：90°C

*VVH：10

*H₂ /ブタジエン：2.2モル/モル

4つの実験を行なう。そのうちの1つは、本発明によるものであり、第一触媒が (実施例5のように) 触媒1 (Pd - Au) であり、総容積の30%を示し、第二触媒が触媒4 (塩化物からのPd) である。

その他の実験は、比較例として実施されるものであり、各々触媒1のみ、触媒4のみ、およ

び70%程度の触媒4と~~の~~の触媒1とから成る混合床を用いて実施される。

結果を表7に示す。

ここでは本発明の触媒系のみが、硫化水素の存在下に操作を行なうことを可能にし、ブタジエンおよび実質的に1-ブテンをほぼ完全に転換することができる。

結果は実施例5ほど良好ではないが、今日では本発明を適用して、純粋ではあるが高価な水素ではなく、水素化処理のバージ水素を有利に用いることが可能になっていることは、これらの結果から理解される。

表7

	触媒1 (30%) 触媒4 (70%)	触媒1 のみ	触媒4 のみ	触媒4 (70%) 触媒1 (30%)
残留ブタジエン (ppm)	≤10	≤10	4400	250
ブタジエン転換率 (%)	100	100	12	95
残留1-ブテン (%)	3.4	6.5	14	11
1-ブテン転換率 (%)	78	58	5	28

以上

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴C 07 C 5/25
7/163 // C 07 B 61/00

識別記号

300

府内整理番号

6692-4H
6692-4H⑥発明者 ジヤン・コシン フランス国モール(78580)・ルート・デルベヴィル 50
番地